

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
1 juillet 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/055232 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C23C 14/00, 16/26, C01B

31/02, C23C 14/58, 16/02, B82B 3/00

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DELAU-
NAY, Marc [FR/FR]; 17, allée des Eyménées, F-38240
Meylan (FR). VINET, Françoise [FR/FR]; 22, boulevard
Edouard Rey, F-38000 Grenoble (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/050154

(74) Mandataire : LEHU, Jean; C/O Brevatome, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :

4 décembre 2003 (04.12.2003)

(81) États désignés (national) : JP, US.

(25) Langue de dépôt :

français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Langue de publication :

français

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(30) Données relatives à la priorité :

02/15530

9 décembre 2002 (09.12.2002) FR

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).(54) Title: METHOD OF SYNTHESISING AND GROWING NANORODS FROM A METAL CARBIDE ON A SUBSTRATE,
SUBSTRATES THUS OBTAINED AND APPLICATIONS THEREOF(54) Titre : PROCEDES DE SYNTHÈSE ET DE CROISSANCE DE NANOTIGES D'UN CARBURE METALLIQUE SUR UN
SUBSTRAT, SUBSTRATS AINSI OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a method of synthesising nanorods from a carbide of a metal M1 on a substrate. The inventive method consists in: (a) depositing, on the substrate, a layer of oxide nanocrystals of metal M1 and oxide nanocrystals of at least one other metal M2 which is different from metal M1, the oxide nanocrystals of metal M1 being dispersed in said layer; (b) reducing the oxide nanocrystals of metals M1 and M2 into the corresponding metals; and (c) selectively growing nanocrystals of metal M1. The invention also relates to a method of growing nanorods of a carbide of metal M1 on a substrate from nanocrystals of said material, to the substrates thus obtained and to the applications thereof, such as in the production of: microsystems comprising chemical or biological functions and, in particular, biosensors; electron-emitting sources, e.g. for flat television or computer screens, etc.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé permettant de synthétiser des nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui comprend a) le dépôt, sur le substrat, d'une couche de nanocristaux d'oxyde du métal M1 et de nanocristaux d'oxyde d'au moins un métal M2 différent du métal M1, les nanocristaux d'oxyde du métal M1 étant dispersés dans cette couche ; b) la réduction des nanocristaux d'oxyde des métaux M1 et M2 en nanocristaux des métaux correspondants ; et c) la croissance sélective des nanocristaux 15 du métal M1. L'invention se rapporte également à un procédé permettant de faire croître des nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat à partir de nanocristaux de ce métal, aux substrats ainsi obtenus et à leurs applications : fabrication de microsystèmes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et en particulier de biocapteurs ; de sources émettrices d'électrons, par exemple pour des écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs ; ...

**PROCEDES DE SYNTHESE ET DE CROISSANCE DE NANOTIGES D'UN
CARBURE METALLIQUE SUR UN SUBSTRAT, SUBSTRATS AINSI
OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte à un procédé permettant de synthétiser des nanotiges d'un carbure d'un métal sur un substrat, et plus particulièrement des nanotiges de carbure de chrome, ainsi qu'à un
10 procédé permettant de faire croître de telles nanotiges sur un substrat à partir de nanocristaux de ce métal.

Elle se rapporte, en outre, aux substrats ainsi obtenus et à leurs applications.

15 Les procédés de synthèse et de croissance selon l'invention conduisent à l'obtention de nanotiges d'un carbure métallique qui, outre de présenter une structure rigide et robuste propre aux carbures, sont solidement fixées au substrat sur lequel leur synthèse
20 ou leur croissance a été réalisée, perpendiculairement au plan principal de ce substrat, et sont physiquement séparées les unes des autres, c'est-à-dire sans contact les unes avec les autres.

Ces nanotiges sont donc aptes à être
25 fonctionnalisées par greffage de molécules organiques, chimiques ou biologiques et présentent, de ce fait, un intérêt tout particulier pour la fabrication de microsystèmes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et plus particulièrement de biocapteurs
30 utiles, par exemple, dans les domaines de la recherche médicale et de l'analyse en biologie clinique, de

l'agro-alimentaire, notamment pour le contrôle des procédés de fabrication et de la qualité des matières premières et des produits finis, ou encore dans le domaine de l'environnement.

5 Elles sont également susceptibles de servir de pointes à effet de champ pour l'émission d'électrons et d'entrer, ainsi, dans la constitution de sources émettrices d'électrons, par exemple pour la fabrication d'écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs, ou
10 d'être utilisées pour modifier les propriétés optiques de surfaces comme, par exemple, la luminescence à faible dispersion en longueur d'onde.

Elles peuvent encore trouver des applications dans l'élaboration de dispositifs nano-
15 fluidiques utiles, par exemple, dans les techniques de chromatographie.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Au cours de ces dernières années, de
20 nombreux procédés permettant d'obtenir des nanotubes, principalement de carbone, ou des nanotiges, ont été proposés.

Le tableau I, qui est situé à la fin de la présente description, donne des exemples représentatifs
25 de ces procédés, qui sont essentiellement de trois types.

Il y a, en premier lieu, ceux qui visent à produire des nanotubes sur des poudres de cristaux catalytiques et qui conduisent à l'obtention de
30 nanotubes qui ne sont solidaires d'aucun substrat.

Ainsi, le document [1] (Flahaut et al., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 249-252) décrit un procédé de préparation de nanotubes de carbone qui consiste à réduire une solution solide de $Mg_{0,9}Co_{0,1}O$, par un mélange H_2/CH_4 dans un four chauffé à $1000^\circ C$, pour obtenir une poudre composite formée de nanotubes de carbone, de cobalt et d'oxyde de magnésium, puis à traiter cette poudre par un acide pour éliminer le catalyseur de cobalt.

De manière similaire, le document [2] (Zhu et al., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2570-2577) divulgue un procédé de préparation de nanotubes de disulfure de tungstène, dans lequel une poudre composée de nanobaguettes ou de nano-aiguilles d'oxyde de tungstène est réduite par du sulfure d'hydrogène dans un four chauffé à $1100^\circ C$, puis les nanotubes ainsi formés sont séparés les uns des autres en soumettant la poudre à des ultrasons dans un bain d'acétone.

Il y a, en second lieu, les procédés qui visent à produire, sur un substrat, un film adhérent, formé de nanotubes dressés verticalement mais jointifs entre eux.

Ainsi, le document [3] (Bower et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(6), 830-832) a trait à un procédé permettant d'obtenir un film uniforme de nanotubes de carbone sur un substrat de silicium et qui met en œuvre un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes ou MPECVD ("*Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*" en anglais) de carbone, par décomposition de l'acétylène présent dans un mélange C_2H_2/NH_3 . Le substrat de silicium est préalablement

recouvert d'une couche de cobalt d'environ 2 nm d'épaisseur, destinée à servir de germe catalytique pour la croissance des nanotubes.

Les Auteurs du document [4] (Zhang et al.,
5 *Appl. Phys. A*, 2002, 74, 419-422) obtiennent également un film uniforme de nanotubes de carbone sur un substrat en quartz, mais par CVD et en utilisant de l'éthylènediamine comme précurseur carboné. Là aussi,
un dépôt thermique d'un film de nickel, apte à servir
10 de germe catalytique, est préalablement réalisé sur le substrat.

Le troisième type de procédés regroupe ceux qui mettent en œuvre une opération de lithographie en vue d'obtenir, sur un substrat, des nano-objets qui
15 soient à la fois dressés verticalement et distants les uns des autres.

Ainsi, le document [5] (Hadobas et al.,
Nanotechnology, 2000, 11, 161-164) est relatif à un procédé qui conduit à l'obtention d'un quadrillage de
20 nanoplots de silicium sur un substrat composé de ce même matériau, lequel procédé comprend la réalisation d'un motif par une lithographie optique au moyen d'un laser Argon, suivie d'une gravure plasma par de l'oxygène, puis de l'hexafluorure de soufre. Les
25 nanoplots ainsi obtenus mesurent de 35 à 190 nm de hauteur selon les échantillons et sont espacés les uns des autres de 300 nm.

Le document [6] (Ren et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(8), 1086-1088) décrit un procédé de
30 production de nanotubes de carbone sur un substrat de silicium qui consiste à réaliser, sur ce substrat

préalablement dopé, un motif grillagé en nickel par une lithographie par faisceau d'électrons suivie d'une évaporation, également par faisceau d'électrons, puis à procéder à un dépôt de carbone par CVD à filament chaud
5 assisté par plasma ou PEHFCVD ("*Plasma Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition*" en anglais) en utilisant un mélange d'acétylène et d'ammoniac, les points de nickel servant de germes pour la croissance des nanotubes.

10 Dans le document [7] (Teo et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(10), 1534-1536), est présenté un procédé qui repose sur le même principe, mais dans lequel le motif en nickel est réalisé par deux lithographies successives, l'une optique, l'autre par
15 faisceau d'électrons, tandis que le dépôt de carbone est, lui, obtenu par CVD assisté par plasma continu ou DCCVD ("*Direct Current Chemical Vapor Deposition*" en langue anglaise) à partir d'un mélange d'acétylène et d'ammoniac.

20 Le document [8] (Fan et al., *Physica E*, 2000, 8, 179-183) propose, quant à lui, un procédé qui conduit à l'obtention de faisceaux de nanotubes de carbone sur un substrat en silicium préalablement rendu poreux et qui consiste à déposer, sur ce substrat, un
25 film de fer muni d'ouvertures quadrangulaires régulièrement espacées, par une lithographie suivie d'une évaporation par faisceau d'électrons, puis à induire la croissance des faisceaux de nanotubes de carbone en plaçant le substrat sous un flux d'éthylène
30 dans un four chauffé à 700°C.

De par le fait qu'ils comprennent une opération de lithographie, qui est extrêmement coûteuse et qui ne peut être conduite que sur des surfaces limitées, l'utilisation des procédés décrits dans les documents [5] à [8] est inenvisageable pour la production de nano-objets de type nanotubes ou nanotiges sur de grandes surfaces. De plus, la dispersion des nanotubes à la surface du substrat se révèle être très irrégulière dans le cas du document [6], tandis qu'elle est inexistante dans le cas du document [8], ce dernier aboutissant, en effet, à la formation de nanotubes réunis en faisceaux.

Dans le document [9] (Chhowalla et al., *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(10), 5308-5317), il a aussi été proposé, pour obtenir la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés sur un substrat en silicium, de déposer sur ce substrat une fine couche d'un catalyseur à base de cobalt ou de nickel par pulvérisation cathodique ou évaporation thermique, puis de fritter cette couche de catalyseur par chauffage à 750°C, et de procéder à un dépôt de carbone par DCCVD en utilisant un mélange d'acétylène et d'ammoniac.

Si ce procédé présente l'avantage de ne pas utiliser de lithographie, par contre il ne permet pas d'obtenir une distribution régulière des nanotubes et un écartement suffisant entre ces derniers.

Enfin, on connaît par le document [10] (Li et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(3), 367-369) un procédé de croissance de nanotubes de carbone par pyrolyse d'acétylène sur du cobalt préalablement déposé dans les canaux d'une couche d'alumine. Toutefois, la

distance entre ces canaux est difficilement contrôlable et là encore, les nanotubes obtenus sont insuffisamment distants les uns des autres.

5 Ainsi, les seuls procédés qui permettent à ce jour de produire, sur un substrat, des nano-objets dressés verticalement et distants les uns des autres, comprennent tous une opération de lithographie, laquelle est à la fois coûteuse et limitée à de petites surfaces.

10 Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir, sur un substrat, des nanotiges d'un carbure métallique qui soient, non seulement fixées solidement à ce substrat et perpendiculairement à son plan principal, mais
15 physiquement séparées les unes des autres et ce, sans recourir à une quelconque opération de lithographie, de manière à ce que ce procédé soit utilisable pour la production de nanotiges sur de grandes surfaces et ait un coût autorisant sa mise en œuvre à une échelle
20 industrielle.

 Ce but et d'autres encore sont atteints par la présente invention qui propose à la fois un procédé pour synthétiser des nanotiges d'un carbure d'un métal sur un substrat et un procédé pour faire croître de
25 telles nanotiges sur un substrat à partir de nanocristaux de ce métal.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

 L'invention a, en premier lieu, pour objet
30 un procédé de synthèse de nanotiges d'un carbure d'un

métal M1 sur un substrat, qui comprend les étapes suivantes :

- a) le dépôt, sur ce substrat, d'une couche formée de nanocristaux d'oxyde du métal M1 et de nanocristaux d'oxyde d'au moins un métal M2 différent de M1, les nanocristaux d'oxyde du métal M1 étant dispersés dans cette couche ;
- b) la réduction des nanocristaux d'oxydes des métaux M1 et M2 en nanocristaux des métaux correspondants ; et
- c) la croissance sélective des nanocristaux du métal M1.

Conformément à l'invention, l'étape a) est, de préférence, réalisée par pulvérisation réactive d'une cible constituée des métaux M1 et M2 par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron électronique (RCE).

La pulvérisation réactive d'une cible métallique par un plasma d'un gaz produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE, en tant que technique de dépôt d'un métal ou d'un oxyde métallique sur un substrat, est bien connue à ce jour. Le principe de cette technique ainsi qu'un dispositif à fort confinement magnétique permettant de la mettre en œuvre sur des substrats de grandes dimensions ont été décrits par Delaunay et Touchais dans *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, 69(6), 2320-2324 [11].

On rappellera donc simplement qu'elle consiste à injecter une puissance micro-ondes (par exemple, de fréquence égale à 2,45 GHz) dans une chambre à plasma constituée d'un ou plusieurs guides

d'onde et comprenant une zone de résonance cyclotron électronique (par exemple, de 875 Gauss lorsque la fréquence de la puissance micro-ondes est de 2,45 GHz), ce qui produit une dissociation du gaz qui est
5 introduit dans la chambre à plasma et qui se trouve sous faible pression, généralement inférieure à 10^{-3} mbar.

Les ions et électrons ainsi créés diffusent le long des lignes de champ magnétique et vont
10 bombarder une cible métallique polarisée négativement. La pulvérisation de cette cible génère à son tour des atomes métalliques qui vont se déposer sur le substrat situé en vis-à-vis de la cible, formant ainsi une couche métallique ou d'oxyde métallique sur ce
15 substrat.

Dans le procédé de synthèse selon l'invention, la pulvérisation de la cible métallique doit conduire au dépôt, sur le substrat, d'une couche formée de nano-cristaux d'au moins deux oxydes
20 métalliques différents. Cette couche doit, en effet, comprendre, d'une part, des nanocristaux d'oxyde du métal M1, c'est-à-dire du métal destiné à entrer dans la constitution des nanotiges de carbure métallique que l'on souhaite synthétiser, et des nanocristaux d'oxyde
25 d'un ou plusieurs métaux M2 différents de M1, dont le rôle est d'assurer une dispersion des nanocristaux d'oxyde du métal M1 au sein de cette couche, de manière à ce que ces derniers soient physiquement séparés les uns des autres.

30 C'est la raison pour laquelle la cible métallique utilisée au cours de l'étape a) est

constituée à la fois du métal M1 et du ou des métaux M2.

Conformément à l'invention, il est possible d'ajuster les flux d'atomes des métaux M1 et M2 produits par la cible métallique lors de sa pulvérisation et, ainsi, de régler la densité des nanocristaux d'oxyde du métal M1 présents dans la couche de nanocristaux recouvrant le substrat au terme de l'étape a), en jouant sur la composition de cette cible et/ou sa polarisation.

Ainsi, notamment, la cible métallique peut être constituée d'un mélange des métaux M1 et M2, auquel cas elle est soumise à une seule et même tension de polarisation négative sur toute sa superficie.

Les métaux M1 et M2 sont alors présents dans ce mélange dans des proportions atomiques (c'est-à-dire exprimées en nombre d'atomes) qui :

- soit correspond à celles dans lesquelles on souhaite les retrouver dans la couche de nanocristaux recouvrant le substrat au terme de l'étape a), s'il s'avère que les taux de pulvérisation desdits métaux M1 et M2 sont sensiblement identiques dans les conditions opératoires choisies,

- soit tient compte des différences existant entre les taux de pulvérisation des métaux M1 et M2, s'il s'avère que ces taux ne sont pas identiques dans les conditions opératoires choisies.

En variante, la cible métallique peut comprendre plusieurs zones, adjacentes les unes aux autres ou distantes les unes des autres, l'une au moins de ces zones étant alors constituée du métal M1, tandis

que l'autre ou les autres de ces zones sont constituées du ou des métaux M2.

Dans ce cas, l'ajustement des flux d'atomes des métaux M1 et M2 produits par les différentes zones de la cible métallique peut être obtenu :

- soit en jouant sur les superficies respectives de ces zones, auquel cas il est possible de leur appliquer la même tension de polarisation négative,
- 10 - soit en jouant sur les tensions de polarisation négative qui leur sont respectivement appliquées, auquel cas les différentes zones peuvent avoir la même superficie,
- 15 - soit encore en jouant sur les deux paramètres : superficie et tension de polarisation négative.

En tout état de cause, le choix de ces paramètres doit tenir compte des éventuelles différences de taux de pulvérisation que présentent les métaux M1 et M2 en fonction des conditions opératoires.

La réduction des nanocristaux d'oxydes des métaux M1 et M2 déposés sur le substrat au cours de l'étape a) en nanocristaux des métaux correspondants - ou étape b) du procédé de synthèse selon l'invention - est, de préférence, réalisée par un plasma d'hydrogène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE, le substrat étant alors chauffé.

De manière similaire, la croissance sélective des nanocristaux du métal M1 - ou étape c) du procédé de synthèse selon l'invention - est, de préférence, réalisée par un plasma d'au moins un

hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE, le substrat étant également chauffé.

Il est ainsi possible d'effectuer l'ensemble des étapes du procédé de synthèse selon l'invention au moyen d'un seul et même dispositif, à savoir une source à plasma micro-ondes à la RCE, ce qui est un avantage supplémentaire de l'invention.

Cette source à plasma micro-ondes à la RCE est, de préférence, une source à fort confinement magnétique du type de celle décrite dans le document [11], permettant de générer des plasmas sous faible pression avec des électrons très énergétiques et, partant, d'assurer une dissociation très poussée des gaz dans la chambre à plasma.

Eu égard à ce qui précède, le métal M1 est, de préférence, choisi parmi les métaux aptes à réagir, à l'étape c), avec des molécules ou des radicaux organiques se trouvant sous forme gazeuse pour former avec elles un carbure métallique et conduire, ainsi, à la croissance de nanotiges constituées de ce carbure à partir des nanocristaux de ce métal M1.

Des métaux de ce type sont, notamment, le chrome et le molybdène, le chrome étant préféré dans le cadre de l'invention.

Le métal ou les métaux M2 sont, quant à eux, choisis parmi les métaux présentant une affinité vis-à-vis de molécules ou de radicaux carbonés se trouvant sous forme gazeuse, qui leur permet, à l'étape c), de fixer ces molécules et radicaux par des liaisons métal-carbone et d'induire la formation d'une couche

graphitique protectrice bloquant toute croissance à partir des nanocristaux de ce ou ces métaux M2.

De tels métaux sont ceux connus en tant que catalyseurs de la chimie organique. Il s'agit, notamment, du fer, du nickel et du cobalt, le fer et le nickel étant préférés dans le cadre de l'invention.

Lorsque le métal M1 est du chrome, tandis que le métal ou les métaux M2 sont choisis parmi le fer et le nickel, alors l'étape a) est, de préférence, réalisée par pulvérisation réactive d'une cible en un acier inoxydable composé de fer et de chrome, ou de fer, de chrome et de nickel, comme par exemple un acier inoxydable austénitique composé de 68% de fer, 18% de chrome et 14% de nickel.

Cette cible est avantageusement polarisée à une tension inférieure ou égale à -200 V et, de préférence, de -400 à -200 V, tandis que le plasma d'oxygène est maintenu à une pression généralement inférieure ou égale à 10^{-3} mbar, et de préférence de 10^{-4} à 10^{-3} mbar, de manière à optimiser l'énergie des électrons produits par le plasma.

Les autres conditions opératoires comme la fréquence et la puissance de l'onde électromagnétique fournie par le générateur micro-ondes, ou les intensités présentées par le champ magnétique au point d'injection de la puissance micro-ondes et au niveau de la zone de RCE, sont, elles, analogues à celles qui sont généralement utilisées dans les sources à plasma micro-ondes à la RCE très confinées, et notamment à celles décrites par Delaunay et Touchais dans le document [11].

On obtient ainsi, au terme d'une pulvérisation réactive de la cible d'une durée d'environ 20 minutes, une couche généralement de l'ordre de 50 nm d'épaisseur et qui comprend des

5 nanocristaux d'oxyde de chrome disséminés entre des nanocristaux d'oxyde de fer, et éventuellement, des nanocristaux d'oxyde de nickel, tous ces nanocristaux présentant typiquement un diamètre de 100 à 500 nm environ.

10 De préférence, à l'étape b), le plasma d'hydrogène est maintenu à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar, et avantageusement de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, tandis que le substrat est chauffé à une température allant de 300 à 600°C selon la vitesse à

15 laquelle on souhaite réduire les nanocristaux d'oxydes métalliques.

Dans ces conditions, les nanocristaux d'oxyde de chrome, d'oxyde de fer, et éventuellement d'oxyde de nickel, sont réduits en nanocristaux de

20 chrome, de fer, et le cas échéant de nickel, qui mesurent typiquement de l'ordre de 5 à 100 nm de diamètre, en l'espace de 5 à 20 minutes.

Par ailleurs, à l'étape c), on préfère que le plasma d'hydrocarbure(s) soit maintenu à une

25 pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar, et préférentiellement de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, et que le substrat soit chauffé à une température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence comprise entre 600 et 800°C, pour fournir l'énergie d'activation nécessaire à

30 la croissance des nanotiges de carbure.

Conformément à l'invention, le ou les hydrocarbures utilisés à l'étape c) sont choisis parmi les alcanes, alcènes et alcynes tels que, par exemple, le méthane, l'éthane, le propane, l'éthylène, l'acétylène et leurs mélanges.

On utilise préférentiellement l'éthylène.

On obtient ainsi une structure de type planche à clous, formée d'un substrat et de tiges de carbure de chrome de diamètre nanométrique, c'est-à-dire typiquement de l'ordre de 5 à 100 nm, qui sont solidement fixées sur la surface de ce substrat et perpendiculairement au plan principal de ce dernier et qui sont, de plus, physiquement séparées les unes des autres.

La longueur de ces nanotiges dépend de la durée de l'étape c). A priori, on préfère, dans le cadre de l'invention, produire des nanotiges ne dépassant pas 1 μm de long de manière à ce qu'elles conservent une certaine rectitude, compte tenu des applications précédemment évoquées auxquelles on les destine plus particulièrement, mais il est toutefois possible de poursuivre leur croissance suffisamment longtemps pour obtenir une structure munie de nanotiges plus ou moins enchevêtrées.

Le substrat peut être choisi parmi une grande variété de matériaux dont la température de déformation est supérieure à la température à laquelle ce substrat doit être chauffé au cours de l'étape c), comme, par exemple, le silicium, certains verres tels que les borosilicates, le quartz ou encore un métal ou un alliage métallique comme de l'acier inoxydable. Il

peut, par ailleurs, être plein ou perforé, c'est-à-dire qu'il peut se présenter, par exemple, sous la forme d'un grillage.

5 Dans les étapes b) et c), le chauffage de ce substrat peut être réalisé entre autres par l'intermédiaire d'un porte-substrat muni de moyens de chauffage comme, par exemple, une résistance électrique.

10 L'invention a aussi pour objet un procédé de croissance de nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui consiste à soumettre des nanocristaux du métal M1 dispersés dans une couche de nanocristaux d'au moins un métal M2 différent de M1 préalablement déposée sur le substrat, à l'action d'un
15 plasma d'au moins un hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

Conformément à l'invention, ce procédé de croissance est, de préférence, mis en œuvre en utilisant les mêmes métaux M1 et M2 que ceux
20 précédemment cités, une source à plasma à micro-ondes à la RCE à fort confinement magnétique du type de celle décrite dans le document [11] et des conditions opératoires analogues à celles utilisées au cours de l'étape c) du procédé de synthèse décrit ci-avant. La
25 source à plasma micro-ondes à la RCE peut comporter une structure magnétique constituée, soit de bobines (solénoïdes) comme dans le document [11], soit d'aimants permanents comme décrit dans FR-A-98 00777 [12].

30 Les procédés de synthèse et de croissance de nanotiges d'un carbure métallique sur un substrat

selon l'invention présentent de nombreux avantages. En effet, outre les avantages déjà évoqués, ils offrent, de plus, celui de permettre la production de nanotiges d'un carbure métallique sur des substrats de grandes surfaces, c'est-à-dire en pratique supérieures à plusieurs dm^2 , et à des coûts compatibles avec une exploitation industrielle.

L'invention a encore pour objet un substrat qui comporte des nanotiges d'un carbure métallique fixées sur sa surface, perpendiculairement au plan principal de ce substrat, et physiquement séparées les unes des autres.

De préférence, ces nanotiges de carbure métallique mesurent de 5 à 100 nm de diamètre et de 100 nm à 1 μm de longueur.

De préférence encore, ces nanotiges de carbure métallique sont des nanotiges de carbure de chrome.

Compte tenu des remarquables propriétés que présentent ces nanotiges, tant en termes de solidité, de robustesse, de rectitude, de rapport d'aspect (rapport longueur/diamètre), les substrats qui en sont munis sont susceptibles de trouver de très nombreuses applications.

En particulier, ils sont aptes à entrer dans la constitution de microsystemes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et plus particulièrement de biocapteurs, après fonctionnalisation desdites nanotiges par greffage de molécules organiques comme, par exemple, des protéines telles que des anticorps, des antigènes ou des enzymes,

ou des fragments nucléotidiques (ADN ou ARN). Des méthodes permettant de réaliser un tel greffage sont connues en elles-mêmes.

Les substrats selon l'invention sont également susceptibles d'entrer dans la constitution de sources émettrices d'électrons, par exemple pour la fabrication d'écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs, ou d'être utilisés pour modifier les propriétés optiques de surfaces comme, par exemple, la luminescence à faible dispersion en longueur d'onde.

Ils peuvent encore trouver des applications dans l'élaboration de dispositifs nano-fluidiques utiles, par exemple, dans les techniques de chromatographie.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se réfère à des exemples de mise en œuvre du procédé de synthèse selon l'invention et de nanotiges de carbure métallique obtenues par ce procédé.

Ce complément de description est donné à titre d'illustratif, et non limitatif, de l'invention et en référence aux dessins annexés.

25 BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1, 2 et 3 sont des schémas illustrant trois exemples de réalisation d'une cible métallique susceptible d'être utilisée dans l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention pour déposer, sur un substrat, une couche comprenant 90% de nanocristaux d'oxyde de fer et 10% de nanocristaux

d'oxyde de chrome, lorsque cette étape a) est réalisée par pulvérisation réactive d'une telle cible par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

5 La figure 4 est un schéma illustrant les réactions se produisant au cours de l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par pulvérisation réactive d'une cible constituée d'un acier inoxydable austénitique par
10 un plasma d'oxygène produit par une source à plasma à micro-ondes à la RCE.

La figure 5 est un schéma illustrant les réactions se produisant au cours de l'étape c) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette
15 étape est réalisée par un plasma d'éthylène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

La figure 6 représente le spectre de masse de la dissociation de l'éthylène par impacts électroniques tel qu'obtenu au cours de l'étape c) du
20 procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par un plasma d'éthylène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

La figure 7 est une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement
25 de 30 000, montrant le début de la croissance de nanotiges de carbure de chrome sur une plaque de silicium telle qu'observée lors de la mise en œuvre du procédé de synthèse selon l'invention.

La figure 8 est une image prise au
30 microscope électronique à balayage, à un grossissement de 80 000, de nanotiges de carbure de chrome

synthétisées sur une plaque de silicium par le procédé de synthèse selon l'invention.

La figure 9 est une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement de 200 000, d'une nanotige de carbure de chrome synthétisée sur une plaque de silicium par le procédé de synthèse selon l'invention.

La figure 10 est une image prise au microscope électronique en transmission, à un grossissement de 300 000, de nanotiges de carbure de chrome synthétisées sur un grillage en acier inoxydable par le procédé de synthèse selon l'invention.

La figure 11 montre les spectres obtenus par spectrométrie en perte d'énergie (spectres S1, S2, S3 et S4) ainsi que les images obtenues au microscope électronique en transmission (images I1, I2, I3 et I4) pour les atomes de fer, de carbone, de chrome et d'oxygène présents dans des nanotiges de carbure de chrome synthétisées par le procédé de synthèse selon l'invention, le spectre S1 et l'image I1 correspondant au fer, le spectre S2 et l'image I2 correspondant au carbone, le spectre S3 et l'image I3 correspondant au chrome et le spectre S4 et l'image I4 correspondant à l'oxygène.

Sur les figures 1 à 5, les mêmes références servent à désigner les mêmes éléments.

EXEMPLES

On se réfère tout d'abord aux figures 1, 2 et 3 qui représentent schématiquement trois exemples de réalisation d'une cible métallique susceptible d'être

utilisée dans l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention pour déposer, sur un substrat 11, une couche comprenant environ 90% de nanocristaux d'oxyde de fer et environ 10% de nanocristaux d'oxyde de chrome, lorsque cette étape a) est réalisée par pulvérisation réactive d'une cible métallique par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

Ces exemples sont destinés à illustrer la possibilité qu'offre le procédé de synthèse selon l'invention d'ajuster les flux d'atomes de fer et de chrome produits par la cible lors de sa pulvérisation et, partant, la densité des nanocristaux d'oxyde de chrome dans la couche de nanocristaux recouvrant le substrat au terme de l'étape a), en jouant sur la composition de cette cible et/ou sa polarisation.

La cible métallique montrée sur la figure 1 se présente sous la forme d'une plaque 10, qui est disposée en vis-à-vis du substrat 11, sensiblement parallèlement à ce dernier. Cette plaque est reliée à un générateur de tension 12 permettant de lui appliquer une seule et même tension de polarisation négative sur toute sa superficie, par exemple de -400 V.

Les taux de pulvérisation du fer et du chrome se trouvant être sensiblement identiques dans les mêmes conditions opératoires, la cible 10 est constituée d'un mélange de fer et de chrome, par exemple un acier inoxydable, dans des proportions atomiques respectivement de 90% et 10%.

La cible métallique montrée sur la figure 2 se présente, elle, sous la forme de 3 plaques,

respectivement 10a, 10b, et 10c, qui sont situées dans le même plan en vis-à-vis du substrat 11, mais en étant légèrement distantes les unes des autres. Ces plaques sont reliées à un générateur de tension 12 permettant
5 de leur appliquer la même tension de polarisation négative, par exemple de -400 V.

Les plaques 10a et 10c sont constituées de fer, tandis que la plaque 10b est constituée de chrome.

Pour que leur pulvérisation conduise au
10 dépôt, sur le substrat, d'une couche comprenant environ 90% de nanocristaux d'oxyde de fer et environ 10% de nanocristaux d'oxyde de chrome, la somme des superficies des plaques 10a et 10c est sensiblement égale à neuf fois celle de la plaque 10b.

15 La cible métallique représentée sur la figure 3 se présente également sous la forme de 3 plaques, respectivement 10a, 10b et 10c, situées dans le même plan en vis-à-vis du substrat 11, et légèrement distantes les unes des autres. Comme précédemment, les
20 plaques 10a et 10c sont constituées de fer, tandis que la plaque 10b est constituée de chrome.

Par contre, cette cible métallique se distingue de celle illustrée sur la figure 2, par le fait que, d'une part, la somme des superficies des
25 plaques 10a et 10c est égale à la superficie de la plaque 10b, et, d'autre part, les plaques 10a et 10c et la plaque 10b sont reliées à deux générateurs de tension différents, respectivement 13 et 14.

En effet, dans ce cas, l'ajustement des
30 flux d'atomes de fer et de chrome produits par la cible est réalisé en appliquant une tension de polarisation

néga-tive aux plaques 10a et 10c plus élevée que celle qui est appliquée à la plaque 10b, par exemple -1000 V *versus* -100 V.

On se réfère à présent à la figure 4 qui illustre schématiquement les réactions se produisant au cours de l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par pulvérisation réactive d'une cible 10 constituée d'un acier inoxydable austénitique, composé par exemple de 68% de fer, 18% de chrome et 14% de nickel, par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma à micro-ondes à la RCE, à fort confinement magnétique du type de celle décrite dans le document [11].

Des éléments constitutifs de cette source, n'ont été volontairement représentés, sur la figure 4, que la cible 10 en acier inoxydable et le générateur de tension électrique 12 auquel elle est reliée, le substrat 11 sur lequel on souhaite déposer la couche de nanocristaux d'oxydes de fer, de chrome et de nickel, les deux lignes externes, respectivement 16a et 16b, du champ magnétique et les quatre bobines, respectivement 20a, 20b, 20c et 20d, génératrices de ce champ.

Comme visible sur la figure 4, sous l'effet de la puissance micro-ondes injectée dans la chambre à plasma, l'oxygène présent dans cette chambre et qui se trouve sous faible pression, par exemple de quelques 10^{-4} mbar, se dissocie en générant des électrons (e^-) et des ions (O_2^+ , O^+) qui pulvérisent la cible 10.

Cette pulvérisation génère à son tour des flux d'atomes de fer, de chrome et de nickel qui se déposent sur le substrat 11, conjointement avec des

atomes d'oxygène (O^{\bullet}), donnant lieu à la formation d'une couche 21 formée de nanocristaux d'oxyde de fer (Fe_2O_3), d'oxyde de nickel (NiO) et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et dans laquelle les nanocristaux d'oxyde de chrome
5 (symbolisés par des ronds noirs sur la figure 4) sont dispersés.

La figure 5 est une représentation schématique analogue à celle de la figure 4, mais qui montre les réactions se produisant au cours de l'étape
10 c) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par un plasma d'éthylène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE, à fort confinement magnétique.

Sur la figure 5, sont représentés deux
15 éléments absents de la figure 4 car inutiles au cours de l'étape a), à savoir une protection amovible 22 de la cible 10 et un porte-substrat 23 muni de moyens de chauffage, par exemple une résistance électrique.

On considère, dans ce qui suit, que la
20 couche 21 de nanocristaux recouvrant le substrat 11 est formée de nanocristaux de fer, de chrome et de nickel et résulte de la réduction d'une couche de nanocristaux d'oxydes de fer, de chrome et de nickel obtenue comme illustré sur la figure 4.

25 Sous l'effet de la puissance micro-ondes injectée dans la chambre à plasma, l'éthylène présent dans cette chambre et qui se trouve sous faible pression, par exemple de quelques 10^{-3} mbar, se dissocie en générant des électrons (e^-) et des espèces réactives
30 carbonées ($C_xH_y^+$, $C_xH_y^{\bullet}$ où $x = 1-2$ et $y = 0-4$).

Ces dernières, d'une part, réagissent avec le chrome présent dans les nanocristaux de chrome présents à la surface du substrat 11 pour former avec lui du carbure de chrome et conduire, ainsi, à la

5 croissance, à partir de ces nanocristaux, de nanotiges de carbure de chrome (symbolisées par des rectangles noirs sur la figure 5), et, d'autre part, sont fixées par les nanocristaux de fer et de nickel, ce qui induit la formation d'une couche graphitique protectrice

10 empêchant toute croissance à partir des nanocristaux de fer et de nickel.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer des modes de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

15

Exemple 1 : synthèse de nanotiges de carbure de chrome sur du silicium

On a synthétisé des nanotiges de carbure de chrome sur des substrats en silicium en utilisant pour

20 les trois étapes a), b) et c) une source à plasma micro-ondes à la RCE à fort confinement magnétique analogue à celle décrite dans le document [11].

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- 25 - étape a) : pulvérisation d'une cible métallique par plasma d'oxygène
- cible utilisée : acier inoxydable austénitique composé de 68% de Fe, 18% de Cr et de 14% de Ni
 - polarisation de la cible : -400 V
 - 30 • pression de l'oxygène : $2 \cdot 10^{-4}$ mbar
 - durée de la pulvérisation : 20 minutes

- épaisseur de la couche de nanocristaux ainsi déposée : ≈ 50 nm
- étape b) : réduction par plasma d'hydrogène
 - pression de l'hydrogène : $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar
 - 5 • température du substrat : 500°C
 - durée de la réduction : 10-20 minutes
- étape c) : croissance par plasma d'éthylène
 - puissance micro-ondes : 50-150 watts pour une fréquence de 2,45 GHz
 - 10 • pression de l'éthylène : 10^{-3} - $3 \cdot 10^{-3}$ mbar
 - température du substrat : 640°C
 - durée de la croissance : 10-30 minutes.

La figure 6 représente le spectre de masse de la dissociation de l'éthylène C_2H_4 par impacts électroniques tel qu'obtenu dans ces conditions opératoires. Ce spectre montre que l'éthylène est fortement dissocié en atomes et ions H^+ , H_2^+ , C^+ , C^{2+} , CH^+ , CH_2^+ , ..., fragments de cette dissociation.

Par ailleurs, les figures 7 à 9 sont des images prises au microscope électronique à balayage, respectivement à des grossissements de 30 000, de 80 000 et de 200 000, qui montrent pour la première, le début de la croissance des nanotiges de carbure de chrome sur le substrat et, pour les deux autres, des nanotiges de carbure de chrome telles qu'obtenues au terme de l'étape c).

Comme visible sur les figures 8 et 9, ces nanotiges ($\varnothing \approx 37$ nm, $L \approx 190$ nm pour les nanotiges montrées sur le figure 8 ; $\varnothing \approx 50$ nm, $L \approx 250$ nm pour la nanotige montrée sur la figure 9) sont fixées sur le substrat perpendiculairement à son plan principal, sont

rétilignes et sont, de plus, physiquement séparées les unes des autres, dans le cas présent par une distance d'environ 800 nm (figure 8).

5 **Exemple 2 : synthèse de nanotiges de carbure de chrome sur un grillage d'acier inoxydable**

On a synthétisé des nanotiges de carbure de chrome sur un substrat consistant en un grillage d'acier inoxydable en utilisant également, pour les
10 trois étapes a), b) et c), une source à plasma micro-ondes à la RCE à fort confinement magnétique analogue à celle décrite dans le document [11].

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- 15 - étape a) : pulvérisation d'une cible métallique par plasma d'oxygène
- cible utilisée : acier inoxydable austénitique composé de 68% de Fe, 18% de Cr et 14% de Ni
 - polarisation de la cible : -400 V
 - 20 • pression de l'oxygène : $2 \cdot 10^{-4}$ mbar
 - durée de la pulvérisation : 20 minutes
 - épaisseur de la couche de nanocristaux ainsi déposée : ≈ 50 nm
- étape b) : réduction par plasma d'hydrogène
- 25 • pression de l'hydrogène : $3 \cdot 10^{-3}$ mbar
- température du substrat : 550°C
 - durée de la réduction : 10 minutes
- étape c) : croissance par plasma d'éthylène
- 30 • puissance micro-ondes : 50 watts pour une fréquence de 2,45 GHz
- pression de l'éthylène : $3 \cdot 10^{-3}$ mbar

- température du substrat : 620°C
- durée de la croissance : 16 minutes.

On a ainsi obtenu les nanotiges de carbure de chrome visibles sur la figure 10 qui correspond à une image prise au microscope électronique en transmission, à un grossissement de 300 000.

Là également, ces nanotiges, qui mesurent environ 10 nm de diamètre et un peu plus d'une centaine de nm de long, sont fixées sur le substrat perpendiculairement à son plan principal, sont rectilignes et sont, de plus, physiquement séparées les unes des autres, en l'occurrence par une distance légèrement supérieure à 100 nm.

La figure 11 montre les spectres obtenus par spectrométrie en perte d'énergie (spectres S1, S2, S3 et S4) ainsi que les images obtenues au microscope électronique en transmission (images I1, I2, I3 et I4) pour les atomes de fer, de carbone, de chrome et d'oxygène présents dans ces nanotiges, le spectre S1 et l'image I1 correspondant au fer, le spectre S2 et l'image I2 correspondant au carbone, le spectre S3 et l'image I3 correspondant au chrome et le spectre S4 et l'image I4 correspondant à l'oxygène.

Ces spectres et ces images viennent confirmer que les nanotiges synthétisées conformément à l'invention sont bien constituées principalement de carbure de chrome, le fer et l'oxygène n'étant présents qu'à l'état résiduel.

TABLEAU 1

Réf.	Matériau	Procédé de synthèse	
[1]	nanotubes C $\phi \approx 0,5-5 \text{ nm}$	réduction solution solide $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ par H_2/CH_4 : $\theta = 1000^\circ\text{C}$	• pi • te
[2]	nanotubes WS_2 $\phi \approx 30 \text{ nm}$	réduction nanobaguettes ou nanoaiguilles WO_x par H_2S : $\theta = 1100^\circ\text{C}$	• pi • te
[3]	nanotubes C sur Si $\phi \approx 30 \text{ nm}-12 \mu\text{m}$	MPECVD sur couche Co : $f = 2,45 \text{ GHz}$; $P = 5 \text{ kW}$; $\theta = 825^\circ\text{C}$; $p = 20 \text{ Torr}$; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$	tu
[4]	nanotubes C sur quartz $\phi \approx 80-150 \text{ nm}$	CVD sur film Ni : gaz = éthylènediamine/ N_2	tu
[5]	nanoplots Si sur Si	• lithographie optique par laser Ar^+ ($\lambda = 458 \text{ nm}$) • gravure plasma O_2 , puis SF_6	lit
[6]	nanotubes C sur Si $\phi \approx 150 \text{ nm}$	• lithographie + évaporation par faisceau d'électrons \rightarrow grille Ni • PEHFCVD : $\theta = 660^\circ\text{C}$; $p = 1$; 10 Torr ; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$	• lit • di
[7]	nanotubes C sur Si $\phi \approx 100 \text{ nm}$	• lithographie optique + lithographie par faisceau d'électrons \rightarrow plots Ni • DCCVD : anode Cu 2 mm ; -600 V ; $\theta = 700^\circ\text{C}$; $p = 10^{-2} \text{ Torr}$; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$	• lit • m
[8]	faisceaux de nanotubes C sur Si	• lithographie + évaporation par faisceau d'électrons \rightarrow film Fe perforé • CVD : $\theta = 700^\circ\text{C}$; gaz = C_2H_4	• lit • na
[9]	nanotubes C sur Si	• pulvérisation cathodique ou évaporation thermique \rightarrow couche Ni ou Co • frittage : $\theta = 750^\circ\text{C}$ • DCCVD : anode Cu 2 mm ; -600 V ; $\theta = 700^\circ\text{C}$; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$	• di in • m
[10]	nanotubes C sur alumine multi-trous	• dépôt électrochimique Co • pyrolyse C_2H_2 : $\theta = 650^\circ\text{C}$	di in

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent et A. Rousset,
J. Mater. Chem., 2000, 10, 249-252
- 5 [2] Y.Q. Zhu, W.K. Hsu, H. Terrones, N. Grobert, B.H.
Chang, M. Terrones, B.Q. Wei, H.W. Kroto, D.R.M.
Walton, C.B. Boothroyd, I. Kinloch, G.Z. Chen, A.H.
Windle et D.J. Fray, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2570-
2577
- 10 [3] C. Bower, W. Zhu, S. Jin et O. Zhou, *Appl. Phys.*
Lett., 2000, 77(6), 830-832
- [4] W.D. Zhang, Y. Wen, W.C. Tjiu, G.Q. Xu et L.M. Gan,
15 *Appl. Phys. A*, 2002, 74, 419-422
- [5] K. Hadobas, S. Kirsch, A. Carl, M. Acet et E.F.
Wassermann, *Nanotechnology*, 2000, 11, 161-164
- 20 [6] Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu,
J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic et M.A.
Reed, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(8), 1086-1088
- [7] K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I.
25 Milne, D.G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk
et D. Pribat, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(10), 1534-
1536
- [8] S. Fan, W. Liang, H. Dang, N. Franklin, T. Tombler,
30 M. Chapline et H. Dai, *Physica E*, 2000, 8, 179-183

[9] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson et W.I. Milne, *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(10), 5308-5317

5

[10] J. Li, C. Papadopoulos, J.M. Xu et M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(3), 367-369

[11] M. Delaunay et E. Touchais, *Rev. Sci. Instrum.*,
10 1998, 69(6), 2320-2324

[12] FR-A-98 00777

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui comprend les
5 étapes suivantes :

a) le dépôt, sur le substrat, d'une couche comprenant des nanocristaux d'oxyde du métal M1 et des nanocristaux d'oxyde d'au moins un métal M2 différent du métal M1, les nanocristaux d'oxyde du métal M1 étant
10 dispersés dans cette couche ;

b) la réduction des nanocristaux d'oxyde des métaux M1 et M2 en nanocristaux des métaux correspondants ; et

c) la croissance sélective des nanocristaux
15 du métal M1.

2. Procédé de synthèse selon la revendication 1, dans lequel l'étape a) est réalisée par pulvérisation réactive d'une cible constituée des
20 métaux M1 et M2 par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron électronique.

3. Procédé de synthèse selon la revendication 2, dans lequel ladite cible est constituée d'un mélange des métaux M1 et M2.
25

4. Procédé de synthèse selon la revendication 2, dans lequel ladite cible comprend
30 plusieurs zones, adjacentes les unes aux autres ou distantes les unes des autres, dont l'une au moins est

constituée du métal M1, tandis que l'autre ou les autres de ces zones sont constituées du ou des métaux M2.

5 5. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) est réalisée par un plasma d'hydrogène produit par une source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron électronique, le substrat étant
10 chauffé.

 6. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) est réalisée par un plasma d'au moins un
15 hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron électronique, le substrat étant chauffé.

 7. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
20 le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par les métaux aptes à réagir avec des molécules ou des radicaux organiques se trouvant sous forme gazeuse pour former avec elles un carbure métallique.

25 8. Procédé de synthèse selon la revendication 7, dans lequel le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par le chrome et le molybdène et est, de préférence, le chrome.

30

9. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par les métaux connus comme catalyseurs en chimie organique.

10. Procédé de synthèse selon la revendication 9, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par le fer, le nickel et le cobalt et, de préférence, dans le groupe constitué par le fer et le nickel.

11. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, dans lequel ladite cible est en un acier inoxydable composé de fer et de chrome, ou de fer, de chrome et de nickel.

12. Procédé de synthèse selon la revendication 10, dans lequel ladite cible est polarisée à une tension inférieure ou égale à -200 V et, de préférence, de -400 à -200 V.

13. Procédé de synthèse selon la revendication 10 ou la revendication 11, dans lequel le plasma d'oxygène est maintenu à une pression généralement inférieure ou égale à 10^{-3} mbar et, de préférence, de 10^{-4} à 10^{-3} mbar.

14. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, dans lequel, à l'étape b), le plasma d'hydrogène est maintenu à une

pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar, et avantageusement de 10^{-3} à 10^{-2} mbar et le substrat est chauffé à une température de 300 à 600°C.

5 15. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, dans lequel à l'étape c), le plasma d'hydrocarbure(s) est maintenu à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar et, de préférence, de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, tandis que le substrat
10 est chauffé à une température supérieure ou égale à 600°C et, de préférence, comprise entre 600 et 800°C.

 16. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, dans lequel le ou
15 les hydrocarbures utilisés à l'étape c) sont choisis dans le groupe constitué par les alcanes, les alcènes et les alcynes et est, de préférence, l'éthylène.

 17. Procédé de synthèse selon l'une
20 quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est choisi dans le groupe constitué par le silicium, les verres borosilicates, le quartz, les métaux et les alliages métalliques.

25 18. Procédé de croissance de nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui consiste à soumettre des nanocristaux du métal M1 dispersés dans une couche de nanocristaux d'au moins un métal M2 différent de M1 préalablement déposée sur le substrat,
30 à l'action d'un plasma d'au moins un hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

19. Procédé de croissance selon la revendication 18, dans lequel le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par les métaux aptes à réagir avec des molécules ou des radicaux organiques se trouvant sous forme gazeuse pour former avec elles un carbure métallique.

20. Procédé de croissance selon la revendication 19, dans lequel le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par le chrome et le molybdène et est, de préférence, le chrome.

21. Procédé de croissance selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par les métaux connus comme catalyseurs en chimie organique.

22. Procédé de croissance selon la revendication 21, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par le fer, le nickel et le cobalt et, de préférence, dans le groupe constitué par le fer et le nickel.

23. Procédé de croissance selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, dans lequel le plasma d'hydrocarbure(s) est maintenu à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar et, de préférence, de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, tandis que le substrat est chauffé à

une température supérieure ou égale à 600°C et, de préférence, comprise entre 600 et 800°C.

24. Procédé de croissance selon l'une
5 quelconque des revendications 18 à 23, dans lequel le ou les hydrocarbures sont choisis dans le groupe constitué par les alcanes, les alcènes et les alcynes, et est, de préférence, l'éthylène.

10 25. Procédé de croissance selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, dans lequel le substrat est choisi dans le groupe constitué par le silicium, les verres borosilicates, le quartz, les métaux et les alliages métalliques.

15 26. Substrat comportant des nanotiges d'un carbure métallique fixées sur sa surface, perpendiculairement au plan principal de ce substrat, et physiquement séparées les unes des autres.

20 27. Substrat selon la revendication 26, dans lequel les nanotiges de carbure métallique mesurent de 5 à 100 nm de diamètre et de 100 nm à 1 µm de longueur.

25 28. Substrat selon la revendication 26 ou la revendication 27, dans lequel les nanotiges de carbure métallique sont des nanotiges de carbure de chrome.

30

29. Application d'un substrat selon l'une quelconque des revendications 26 à 28 à la fabrication de microsystemes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et en particulier de biocapteurs.

5

30. Application d'un substrat selon l'une quelconque des revendications 26 à 28 à la fabrication de sources émettrices d'électrons, notamment pour écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs.

10

1 / 6

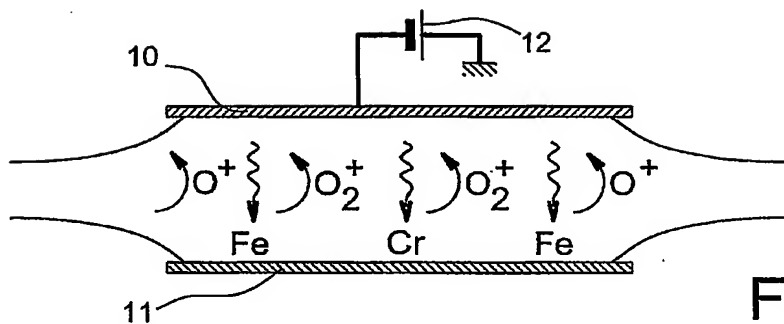


FIG. 1

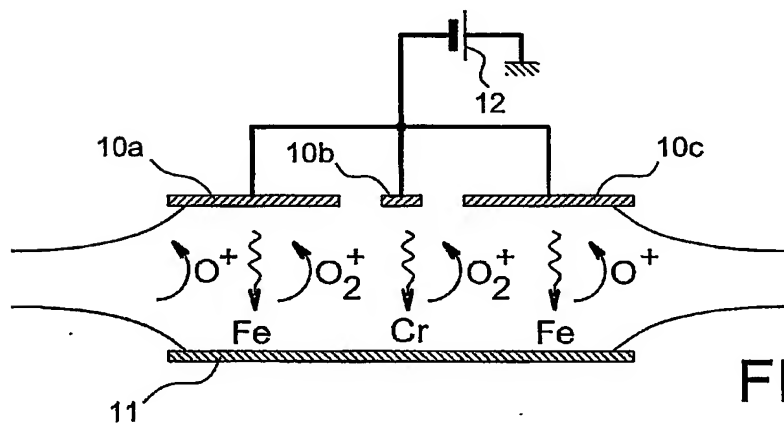


FIG. 2

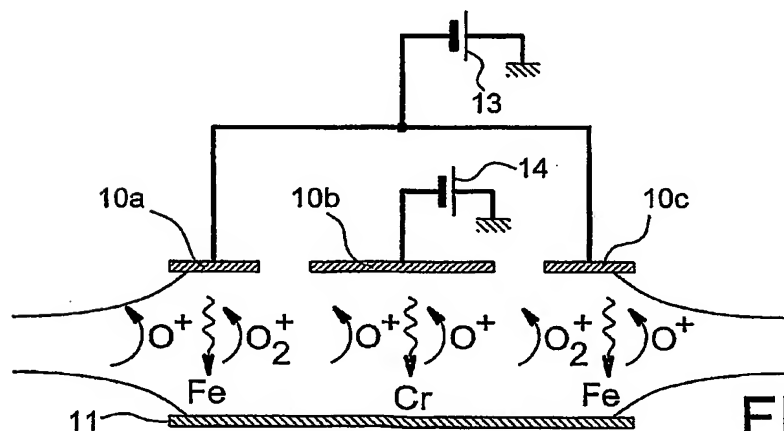


FIG. 3

2 / 6

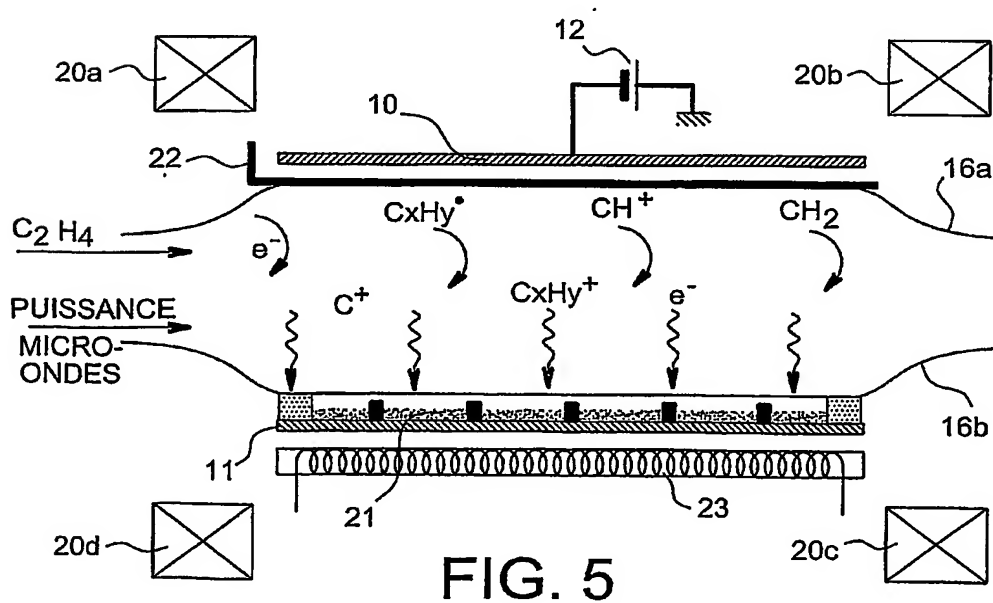
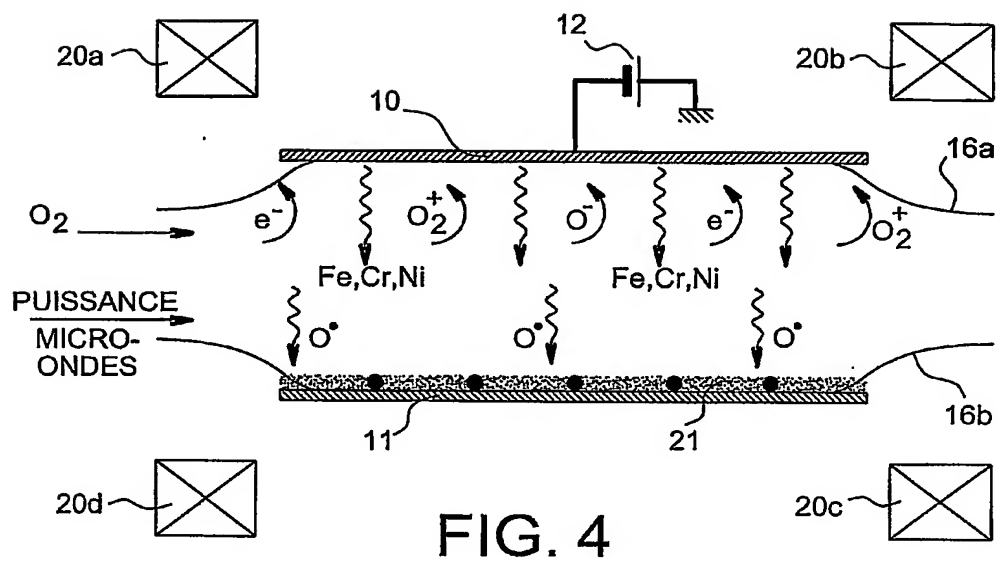
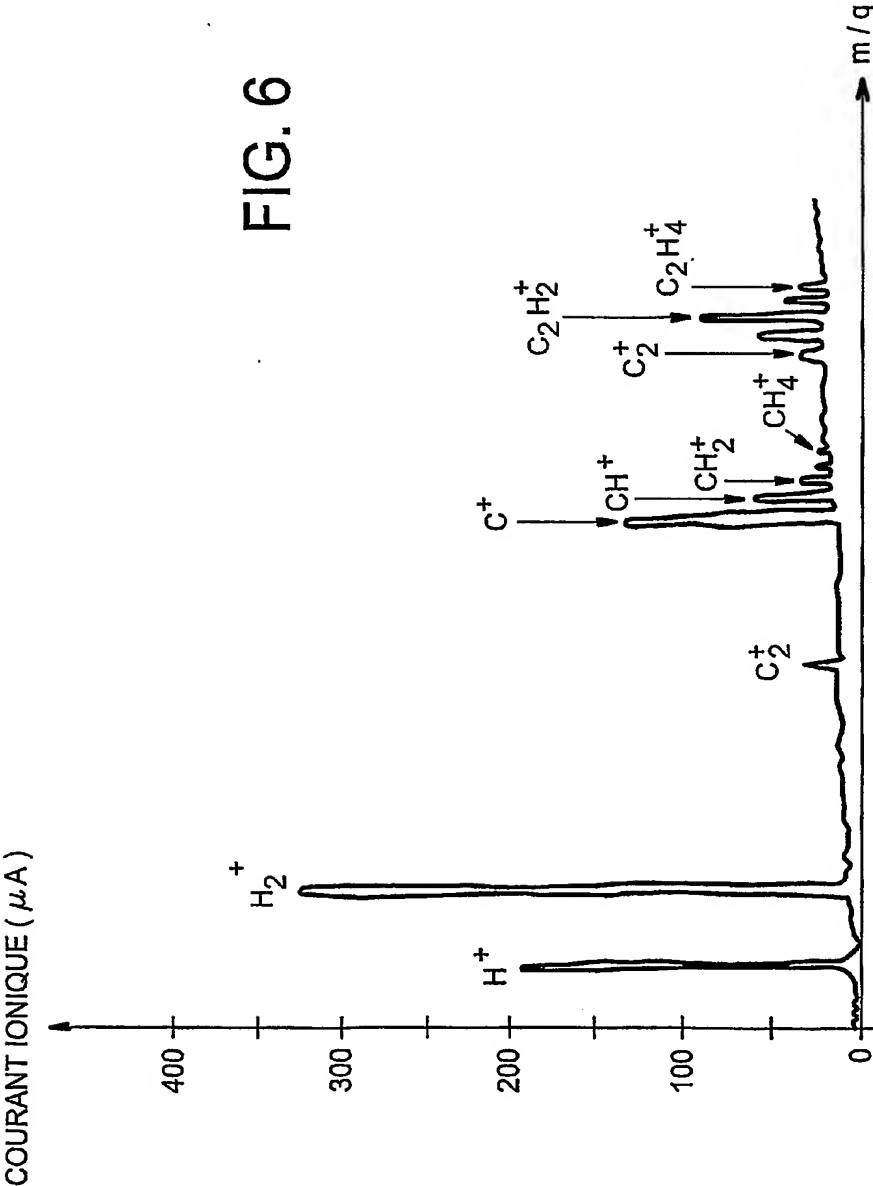


FIG. 6



4 / 6



FIG. 7

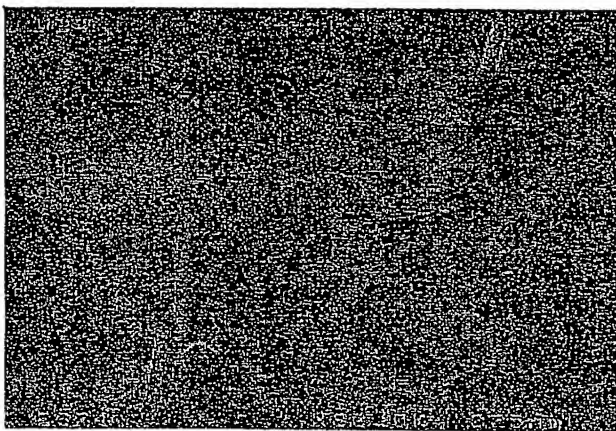


FIG. 8

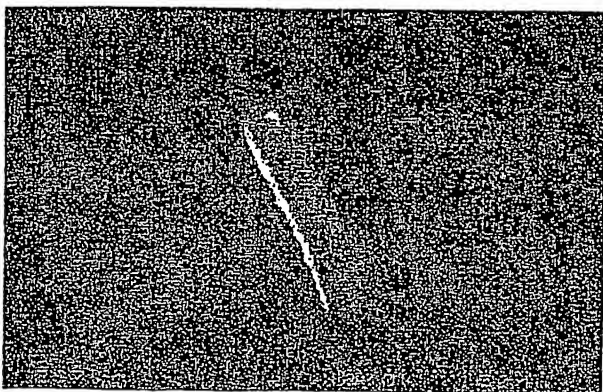


FIG. 9

5 / 6

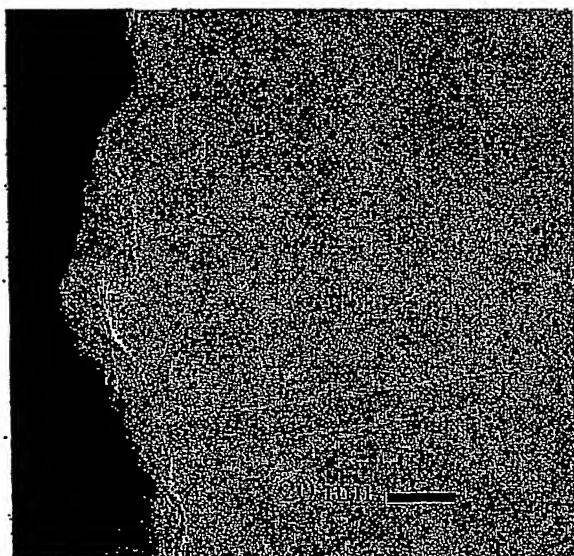


FIG. 10

6 / 6

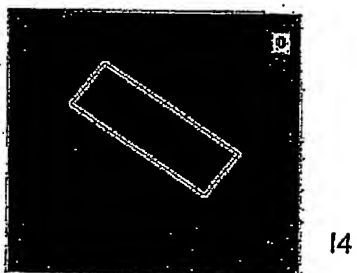
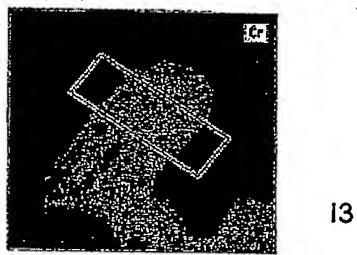
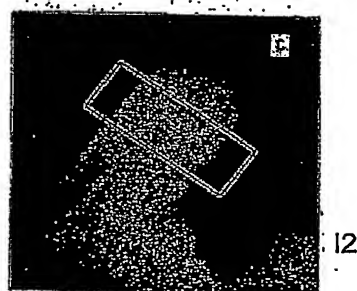
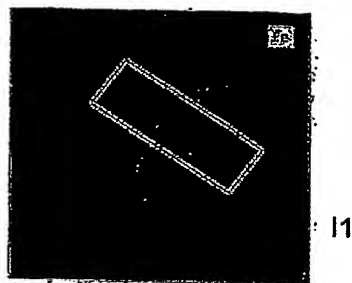
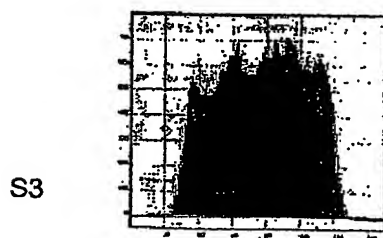
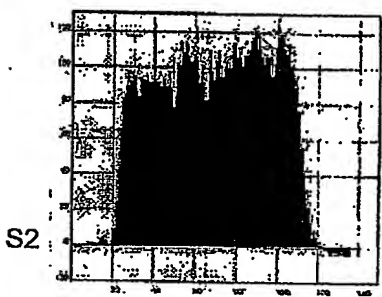
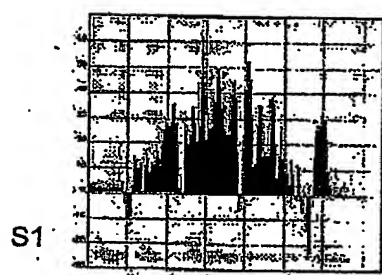


FIG. 11

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
1 juillet 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/055232 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C23C 14/00, 16/26, C01B

31/02, C23C 14/58, 16/02, B82B 3/00

Meylan (FR). VINET, Françoise [FR/FR]; 22, boulevard
Edouard Rey, F-38000 Grenoble (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/050154

(74) Mandataire : LEHU, Jean; C/O Brevatome, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :

4 décembre 2003 (04.12.2003)

(81) États désignés (*national*) : JP, US.

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(30) Données relatives à la priorité :

02/15530

9 décembre 2002 (09.12.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 10 septembre 2004

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : DELAU-
NAY, Marc [FR/FR]; 17, allée des Eyminées, F-38240*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*(54) Title: METHOD OF SYNTHESISING AND GROWING NANORODS FROM A METAL CARBIDE ON A SUBSTRATE,
SUBSTRATES THUS OBTAINED AND APPLICATIONS THEREOF(54) Titre : PROCEDES DE SYNTHÈSE ET DE CROISSANCE DE NANOTIGES D'UN CARBURE METALLIQUE SUR UN
SUBSTRAT, SUBSTRATS AINSI OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a method of synthesising nanorods from a carbide of a metal M1 on a substrate. The inventive method consists in: (a) depositing, on the substrate, a layer of oxide nanocrystals of metal M1 and oxide nanocrystals of at least one other metal M2 which is different from metal M1, the oxide nanocrystals of metal M1 being dispersed in said layer; (b) reducing the oxide nanocrystals of metals M1 and M2 into the corresponding metals; and (c) selectively growing nanocrystals of metal M1. The invention also relates to a method of growing nanorods of a carbide of metal M1 on a substrate from nanocrystals of said material, to the substrates thus obtained and to the applications thereof, such as in the production of: microsystems comprising chemical or biological functions and, in particular, biosensors; electron-emitting sources, e.g. for flat television or computer screens, etc.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé permettant de synthétiser des nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui comprend a) le dépôt, sur le substrat, d'une couche de nanocristaux d'oxyde du métal M1 et de nanocristaux d'oxyde d'au moins un métal M2 différent du métal M1, les nanocristaux d'oxyde du métal M1 étant dispersés dans cette couche ; b) la réduction des nanocristaux d'oxyde des métaux M1 et M2 en nanocristaux des métaux correspondants ; et c) la croissance sélective des nanocristaux 15 du métal M1. L'invention se rapporte également à un procédé permettant de faire croître des nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat à partir de nanocristaux de ce métal, aux substrats ainsi obtenus et à leurs applications : fabrication de microsystèmes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et en particulier de biocapteurs ; de sources émettrices d'électrons, par exemple pour des écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs ; ...

WO 2004/055232 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/50154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C14/00 C23C16/26 C01B31/02 C23C14/58 C23C16/02
B82B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C C01B B82B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YOUNG JOON YOON ET AL: "Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 25 NOV. 2002, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 366, no. 1-2, pages 109-114, XP002255586 ISSN: 0009-2614 page 110, left-hand column, paragraph 2</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1,3,4, 7-10,17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2004

Date of mailing of the international search report

28.07.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/50154

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEN X H ET AL: "The formation conditions of carbon nanotubes array based on FeNi alloy island films" THIN SOLID FILMS, 8 FEB. 1999, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 339, no. 1-2, pages 6-9, XP002255587 ISSN: 0040-6090 page 339, right-hand column, paragraph 2 - page 340, left-hand column -----	1,3,5,9, 10,13,17
A	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 September 2001 (2001-09-05) column 3, lines 12-35 column 4, line 25 - column 8, line 28 -----	1,6,9, 10,15-17
A	YOUNG CHUL CHOI ET AL: "Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition" SYNTHETIC METALS, vol. 108, 2000, pages 159-163, XP000957661 page 160, left-hand column, paragraph 2 -----	1,6,9, 10,15-17
A	LIN P. H. ET AL: "Low temperature growth of aligned carbon nanotubes in large area" INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B, vol. 16, no. 6-7, 2002, pages 853-859, XP009017872 page 854, paragraph 2 -----	5,6,9, 10,14-17
A	US 6 346 303 B1 (SUNG SHING-LI ET AL) 12 February 2002 (2002-02-12) column 3, lines 30-45 column 4, lines 1-10,34-41 column 5, lines 31-65 -----	6,15,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/50154

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1129990	A	05-09-2001	AU 2308501 A	30-08-2001
			CA 2331278 A1	25-08-2001
			EP 1129990 A1	05-09-2001
			JP 2001262343 A	26-09-2001
			US 2002114949 A1	22-08-2002
US 6346303	B1	12-02-2002	TW 452604 B	01-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 03/50154

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

voir feuille supplémentaire

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-17

Remark on Protest

☐
☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-17

Method for synthesising M1 metal carbide nanorods on a substrate, including the steps of:

- depositing a layer including M1 metal oxide nanocrystals and nanocrystals of an oxide of a metal M2 different from metal M1, wherein the M1 metal oxide nanocrystals are dispersed in said layer;
- reducing the oxide nanocrystals of metals M1 and M2 into nanocrystals of the corresponding metals; and
- selectively growing the M1 metal nanocrystals.

2. claims: 18-25

Method for growing M1 metal carbide nanorods on a substrate, wherein nanocrystals of metal M1 dispersed in a layer of nanocrystals of at least one metal M2 different from metal M1 and previously deposited on the substrate are exposed to a plasma of at least one hydrocarbon generated by an electronic cyclotron resonance microwave plasma source.

3. claims: 26-30

Substrate comprising metal carbide nanorods attached to the surface thereof perpendicularly to the main plain of the substrate and mutually physically separated, and uses thereof for making microsystems and/or electron-emitting sources.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 03/50154

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C23C14/00 C23C16/26 C01B31/02 C23C14/58 C23C16/02
B82B3/03

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C C01B B82B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>YOUNG JOON YOON ET AL: "Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst"</p> <p>CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 25 NOV. 2002, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 366, no. 1-2, pages 109-114, XP002255586</p> <p>ISSN: 0009-2614</p> <p>page 110, colonne de gauche, alinéa 2</p> <p>-----</p> <p>-/--</p>	<p>1,3,4, 7-10,17</p>

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28.07.04

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Joffreau, P-0

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEN X H ET AL: "The formation conditions of carbon nanotubes array based on FeNi alloy island films" THIN SOLID FILMS, 8 FEB. 1999, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 339, no. 1-2, pages 6-9, XP002255587 ISSN: 0040-6090 page 339, colonne de droite, alinéa 2 - page 340, colonne de gauche -----	1,3,5,9, 10,13,17
A	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 septembre 2001 (2001-09-05) colonne 3, ligne 12-35 colonne 4, ligne 25 - colonne 8, ligne 28 -----	1,6,9, 10,15-17
A	YOUNG CHUL CHOI ET AL: "Low temperature synthesis of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition" SYNTHETIC METALS, vol. 108, 2000, pages 159-163, XP000957661 page 160, colonne de gauche, alinéa 2 -----	1,6,9, 10,15-17
A	LIN P. H. ET AL: "Low temperature growth of aligned carbon nanotubes in large area" INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B, vol. 16, no. 6-7, 2002, pages 853-859, XP009017872 page 854, alinéa 2 -----	5,6,9, 10,14-17
A	US 6 346 303 B1 (SUNG SHING-LI ET AL) 12 février 2002 (2002-02-12) colonne 3, ligne 30-45 colonne 4, ligne 1-10,34-41 colonne 5, ligne 31-65 -----	6,15,16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

aux familles de brevets

Demande internationale No.

PCT/FR 03/50154

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1129990	A	05-09-2001	AU 2308501 A	30-08-2001
			CA 2331278 A1	25-08-2001
			EP 1129990 A1	05-09-2001
			JP 2001262343 A	26-09-2001
			US 2002114949 A1	22-08-2002
<hr/>				
US 6346303	B1	12-02-2002	TW 452604 B	01-09-2001
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR 03/50154

Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}
4. ☒ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}
1-17

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-17

Procédé de synthèse de nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui comprend:
-le dépôt, sur le substrat, d'une couche comprenant des nanocristaux d'oxyde du métal M1 et des nanocristaux d'oxyde d'au moins un métal M2 différent du métal M1, les nanocristaux d'oxyde du métal M1 étant dispersés dans cette couche;
-la réduction des nanocristaux d'oxyde des métaux M1 et M2 en nanocristaux des métaux correspondants; et
-la croissance sélective des nanocristaux du métal M1.

2. revendications: 18-25

Procédé de croissance de nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui consiste à soumettre des nanocristaux du métal M1 dispersés dans une couche de nanocristaux d'au moins un métal M2 différent de M1 préalablement déposé sur le substrat, à l'action d'un plasma d'au moins un hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

3. revendications: 26-30

Substrat comportant des nanotiges d'un carbure métallique fixées sur sa surface, perpendiculairement au plan principal de ce substrat, et physiquement séparées les uns des autres et ses applications à la fabrication de microsystemes et/ou de sources émettrices d'électrons.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.